

MÉDISUP SCIENCES

UNIVERSITÉ PARIS-CITÉ

Année universitaire 2023-2024

Examen Blanc Classant n° 1

UE1

CHIMIE

OCTOBRE 2023

CORRIGE

Question 1 :

Réponse : ABC

A. Vrai : Le numéro atomique du baryum est $Z = 56$. Le baryum possède donc 56 protons et l'atome de baryum possède 56 électrons.

B. Vrai : L'atome de baryum ^{137}Ba possède 56 protons et 137 nucléons. Il présente donc :
 $137 - 56 = 81$ neutrons

C. Vrai

D. Faux : Deux isotopes présentent les mêmes propriétés chimiques, mais peuvent présenter des **propriétés physiques différentes**, notamment leur **radioactivité**.

E. Faux : Le numéro atomique d'un élément correspond au nombre de **protons**.

Question 2 :

Réponse : DE

A. Faux : Les systèmes hydrogénoïdes sont des systèmes ne **possédant qu'un seul électron**. Il peut donc s'agir **d'espèces chargées ou non**.

B. Faux : L'énergie d'un électron dans un système hydrogénoïde est **inversement proportionnelle** à n^2 .

C. Faux : Le numéro atomique du béryllium Be est $Z = 4$. Par conséquent, l'énergie d'un électron situé au niveau $n = 2$ vaut :

$$E_2(\text{Be}^{3+}) = -13,6 \times \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 \times \frac{4^2}{2^2} = -13,6 \times 4 = -54,4 \text{ eV}$$

D. Vrai : L'énergie de l'électron de l'atome d'hydrogène au niveau fondamental est :

$$E_1(\text{H}) = -13,6 \times \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 \times \frac{1^2}{1^2} = -13,6 \text{ eV}$$

Comme l'énergie d'un électron de Be^{3+} au niveau $n = 2$ vaut -54,4 eV, elle est 4 fois plus faible que l'énergie d'un électron de l'atome d'hydrogène au niveau fondamental.

E. Vrai : L'énergie d'ionisation correspond à l'énergie à fournir pour arracher un électron d'un niveau n . Il s'agit donc de faire passer un électron d'un niveau n au niveau $n = \infty$. L'énergie mise en jeu

$$\text{vérifie donc : } E_{\text{ionisation}} = E_{n=\infty} - E_n = 0 - 13,6 \times \frac{Z^2}{n^2} = 13,6 \times \frac{Z^2}{n^2}$$

Pour l'atome d'hydrogène, on a donc :

$$E_{\text{ionisation}} = 13,6 \times \frac{1^2}{1^2} = 13,6 \text{ eV}$$

Question 3 :

Réponse : DE

A. Faux : l désigne le nombre quantique **secondaire** et peut prendre des **valeurs entières, positives ou nulles**.

B. Faux : Le nombre quantique magnétique désigne **l'orientation des orbitales atomiques** dans la sous-couche.

C. Faux : Un électron caractérisé par les nombres quantiques $n = 2$ et $l = 2$ appartient à une orbitale atomique d. Il ne s'agit pas d'une orbitale à **symétrie sphérique, c'est-à-dire à une orbitale s**.

D. Vrai : Pour un électron caractérisé par le nombre quantique $n = 2$, le nombre quantique secondaire l peut être égal à 0 ou à 1. Deux états quantiques différents sont possibles pour $l = 0$ alors que 6 états quantiques différents sont possibles pour $l = 1$. Par conséquent, un électron caractérisé par le nombre quantique principal $n = 2$ possède 8 états quantiques différents.

E. Vrai : Pour les atomes polyélectroniques, l'énergie de l'orbitale augmente lorsque l , nombre quantique secondaire augmente.

Question 4 :

Réponse : AB

A. Vrai : La configuration électronique du sodium est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Sa couche de valence est de type ns^x . Il appartient donc au bloc s.

B. Vrai : L'électronégativité du sodium vaut 0,9 et celle du lithium vaut 1. L'électronégativité du sodium est donc inférieure à celle du lithium.

C. Faux : L'électron possédant les nombres quantiques $n = 3$, $l = 1$, $m = 0$ et $s = +1/2$ appartient à une orbitale 3p. Or, la configuration électronique du sodium est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Le sodium ne possède **pas d'électrons 3p**.

D. Faux : Les orbitales atomiques existent, même si elles sont vides. Le sodium **ne possède donc pas uniquement** 6 orbitales atomiques.

E. Faux : Le sodium est un atome polyélectronique. L'énergie des orbitales atomiques **dépend donc de n et l** .

Question 5 :

Réponse : BC

A. Faux, B. Vrai et C. Vrai : $Z(\text{Ni}) = 28$. La configuration électronique du nickel est donc $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$, ce qui peut également s'écrire : $[\text{Ne}] 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$.

D. Faux : Ni^{2+} a perdu 2 électrons par rapport à Ni. Sa configuration électronique est donc $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^0$.

E. Faux : Les électrons de valence de Ni^{2+} sont les électrons 4s et 3d. Ni^{2+} possède **8 électrons de valence**.

Question 6 :

Réponse : BD

A. Faux : La couche 3 de cet atome n'est **pas remplie**, puisqu'elle contient 2 électrons alors qu'elle peut en contenir 18.

B. Vrai : La couche de valence de cet atome correspond à la couche $n = 3$. Elle contient 2 électrons.

C. Faux : La couche de valence de cet atome contient 2 électrons. Il s'agit d'un **alcalinoterreux**.

D. Vrai : Un alcalinoterreux a plutôt tendance à céder des électrons. C'est un **réducteur**.

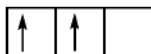
E. Faux : Les alcalinoterreux sont situés sur la gauche de la classification périodique des éléments. Il s'agit donc d'éléments plutôt **électropositifs**.

Question 7 :

Réponse : AC

A. Vrai : $Z(\text{Si}) = 14$. La configuration électronique du silicium est donc : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.

B. Faux : Au sein des orbitales 3p, d'après la règle de Hund, la répartition des électrons est la suivante :



Le silicium possède **2 électrons célibataires**.

C. Vrai : Le silicium possède 4 électrons de valence.

La configuration électronique du titane ($Z = 22$) est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$. Le titane possède donc 4 électrons de valence.

D. Faux : Le titane appartient au **bloc d**. Il n'appartient **pas à la même famille** que le silicium qui appartient au **bloc p**.

E. Faux : L'électronégativité du silicium vaut 1,8 alors que celle du carbone vaut 2,5. Le silicium est donc **moins électronégatif** que le carbone.

Question 8 :

Réponse : BDE

A. Faux : D'après la règle de Pauli, dans un **atome**, deux électrons **ne peuvent avoir le même état quantique**, c'est-à-dire les 4 mêmes nombres quantiques.

B. Vrai : La couche électronique $n = 4$ contient 4 sous-couches : la sous-couche s contient au plus 2 électrons, la p 6, la d 10 et la f 14. Cela correspond donc au maximum à 32 électrons.

C. Faux : Parmi les orbitales d, seules 3 orbitales atomiques sont développées selon les bissectrices des axes, alors que les **deux autres sont développées sur les axes**.

D. Vrai

E. Vrai

Question 9 :

Réponse : CD

A. Faux : La probabilité de présence des électrons est **identique** entre les deux lobes de l'orbitale p.

B. Faux : Le spin est une propriété **intrinsèque** de l'électron.

C. Vrai

D. Vrai : Le cuivre est l'une des exceptions à la règle de remplissage. Sa configuration électronique est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$, ce qui correspond à $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$.

E. Faux : Pour le cuivre, les électrons de valence sont les électrons des sous-couches 4s et 3d. Le cuivre présente donc 11 électrons de valence et **18 électrons de cœur**.

Question 10 :

Réponse : ACE

A. Vrai

B. Faux : Une liaison de type σ est issue du recouvrement axial entre d'orbitales hybrides **ou d'orbitales atomiques pures** (ex. : 1s de H).

C. Vrai

D. Faux : Une liaison simple est **plus longue** et **moins énergétique** qu'une liaison double.

E. Vrai

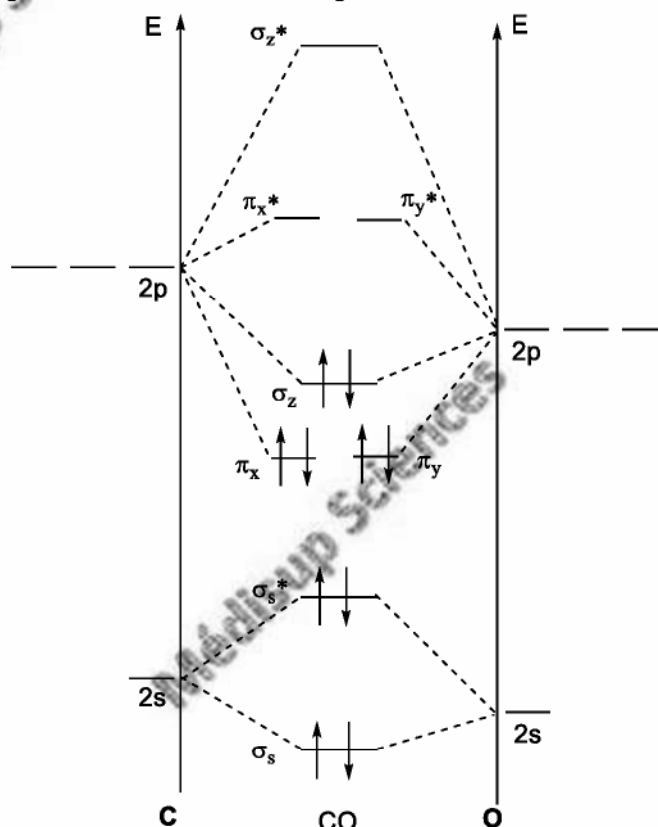
Question 11 :

Réponse : AD

A. Vrai : L'atome d'oxygène est plus électronégatif que l'atome de carbone. Les orbitales atomiques de l'oxygène sont donc plus basses en énergie.

B. Faux : Seules les orbitales atomiques de valence sont prises en compte dans la construction d'un diagramme d'orbitales moléculaires. Or, l'atome de carbone possède 4 électrons de valence, et l'atome d'oxygène 6. Le diagramme d'orbitales moléculaires de CO comporte donc **10 électrons**.

C. Faux : Le remplissage des électrons dans le diagramme est le suivant :



L'orbitale vacante de plus basse énergie est une orbitale **antiliante** : il s'agit du groupe π_x - π_y .

D. Vrai : L'indice de liaison est :

$$\text{indice de liaison} = \frac{e^-_{\text{liants}} - e^-_{\text{antiliants}}}{2} = \frac{8 - 2}{2} = 3$$

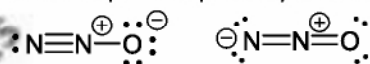
E. Faux : L'orbitale σ_z est issue de la combinaison **en phase** des deux orbitales $2p_z(\text{C}) + \lambda 2p_z(\text{O})$.

Question 12 :

Réponse : DE

A. Faux : Au sein du protoxyde d'azote, on compte $2 \times 5 + 6 = 16$ électrons de valence.

B. Faux : Les structures de Lewis possibles pour le protoxyde d'azote sont :



L'atome d'azote central porte une charge positive.

C. Faux : En raison de la règle de l'octet que les atomes d'azote et d'oxygène doivent respecter, il n'est **pas possible** d'écrire une structure de Lewis du protoxyde d'azote ne comportant pas de charge formelle.

D. Vrai : Le protoxyde d'azote comporte soit une liaison triple, qui contient donc 2 liaisons π , soit deux liaisons doubles, ce qui correspond également à 2 liaisons π .

E. Vrai : L'atome d'azote central est de type AL2, ce qui correspond à une géométrie linéaire.

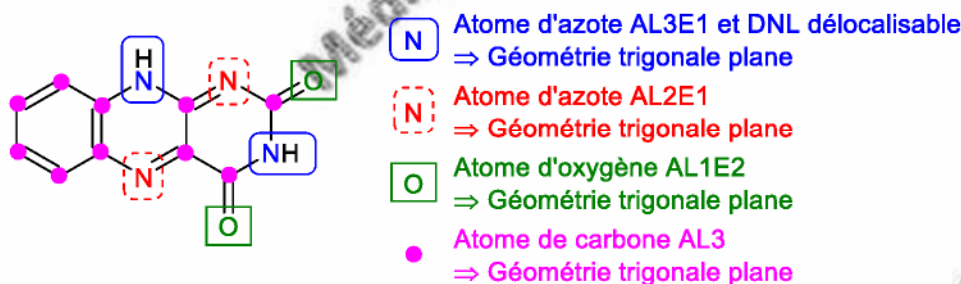
Question 13 :

Réponse : ACE

A. Vrai : Les atomes d'oxygène sont de type AL1E2. Ils sont donc de **géométrie trigonale plane**.

B. Faux : L'atome d'azote N(1) est de type AL2E1. Il est donc **hybridé sp^2** et son doublet non liant n'est pas délocalisable et est donc situé dans une **orbitale sp^2** .

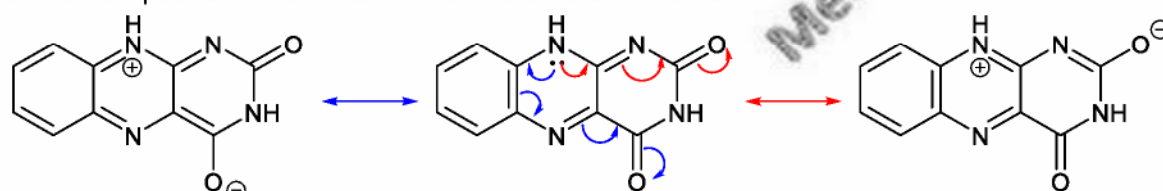
C. Vrai : On a les géométries suivantes :



Tous les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène sont de géométrie trigonale plane. La molécule est donc plane.

D. Faux : Au sein de la molécule, on a deux doublets non liants délocalisables et 7 doubles liaisons délocalisables. Il y a donc en tout $2 \times 2 + 2 \times 7 = 18$ électrons délocalisables.

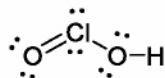
E. Vrai : On peut écrire les deux formes mésomères suivantes :



Question 14 :

Réponse : ADE

A. Vrai : La structure de Lewis de HClO_2 est :

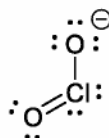


L'atome de chlore ne respecte pas la règle de l'octet.

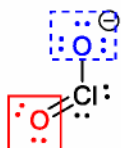
B. Faux : Au sein de HClO_2 , l'atome de chlore est de type AL_2E_2 . Il est de géométrie tétraédrique.

C. Faux : Au sein de HClO_2 , l'atome de chlore est de type AL_2E_2 . L'angle formé par les liaisons Cl-O est **inférieur** à $109^\circ 30'$.

D. Vrai : La structure de Lewis de ClO_2^- est :



On a les hybridations suivantes :



**Atome d'oxygène AL_1E_2
 $\Rightarrow$ Hybridation sp^2**



**Atome d'oxygène AL_1E_3 et DNL délocalisable
 $\Rightarrow$ Hybridation sp^2**

E. Vrai : On peut écrire la forme mésomère équivalente suivante :



Les liaisons Cl-O présentent donc la même longueur.

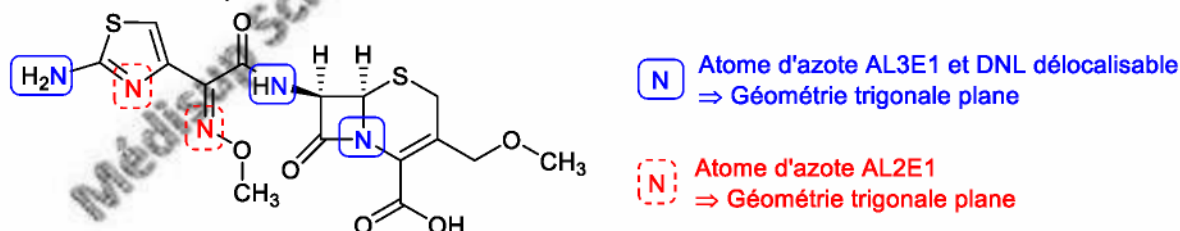
Question 15 :

Réponse : CE

A. Faux : Les doublets non liants de l'atome de soufre du bicyclic ne sont pas délocalisables en raison d'un enchaînement σ - σ .

B. Faux : Le doublet non liant de l'atome d'oxygène O(1) est délocalisable. Il est situé dans une orbitale p.

C. Vrai : On a les hybridations suivantes



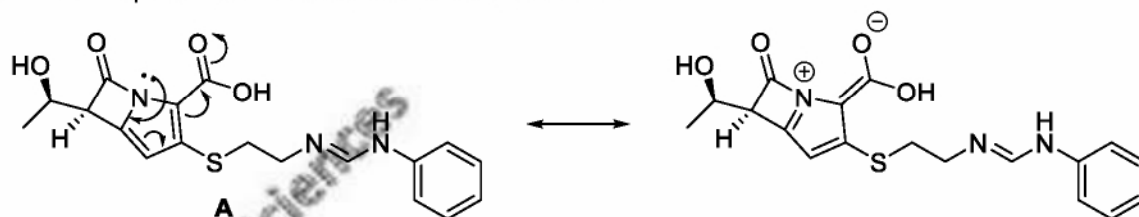
D. Faux : L'atome de soufre du cycle à 5 atomes est de type AL2E2 et un de ses doublets non liants est délocalisable. L'atome est donc hybridé sp^2 . Un de ses doublets, celui qui est délocalisable, est situé dans une orbitale p alors que l'autre, non délocalisable, est situé dans une orbitale sp^2 .

E. Vrai : Au sein du cycle à 4 atomes, l'atome de carbone de la fonction $C=O$ est de géométrie trigonale plane : l'atome de carbone porté par le $C=O$ et l'atome d'azote sont coplanaires. L'atome d'azote est également de géométrie trigonale plane. Par conséquent, l'atome de carbone porté par l'atome d'azote est situé dans le même plan que les deux autres atomes de carbone du cycle à 4.

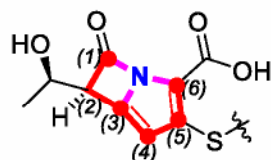
Question 16 :

Réponse : AB

A. Vrai : On peut écrire la forme mésomère suivante :



B. Vrai : L'atome de carbone du C(1) de C=O est de type AL3. Il est donc de géométrie trigonale plane. Les atomes d'azote et de carbone C(1) et C(2) sont dans le même plan. L'atome d'azote est de géométrie trigonale plane, et les atomes de carbone C(1), C(3) et C(6) sont dans le même plan. Les atomes de carbone C(3), C(4), C(5) et C(6) sont tous de géométrie trigonale plane, et ils sont dans le même plan que l'atome de carbone C(2) et que l'atome d'azote :



- Atome de carbone de géométrie trigonale plane
- N Atome d'azote de géométrie trigonale plane

C. Faux : Le bicyclic n'est **pas aromatique** car l'atome de carbone C(2) n'est pas de géométrie trigonale plane. Le bicyclic n'est **pas plan**.

D. Faux : Il est impossible de délocaliser le doublet non liant de l'atome de soufre sur le CO du bicyclic en raison d'un enchaînement σ - σ .

E. Faux : Le doublet non liant de l'atome d'azote N(a) n'est pas délocalisable, car il est situé dans une orbitale sp^2 .

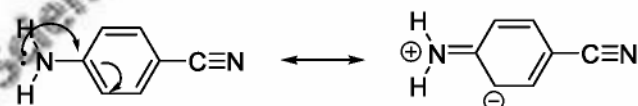
Question 17 :

Réponse : AB

A. Vrai : On peut écrire la forme mésomère suivante :

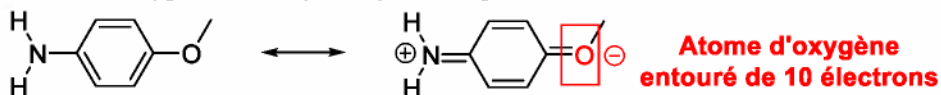


B. Vrai : On peut écrire la forme mésomère suivante :



C. Faux : Un atome d'hydrogène a été **déplacé**. Il ne s'agit pas de formes mésomères.

D. Faux : L'atome d'oxygène ne **respecte pas la règle de l'octet** :



Il ne s'agit **pas d'une forme mésomère**.

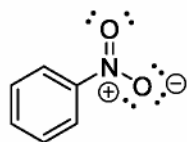
E. Faux : Le groupement C=O et le groupement CN sont tous deux des groupements mésomères accepteurs. On ne peut **pas avoir de forme mésomère** impliquant simultanément ces deux groupements.

Question 18 :

Réponse : D

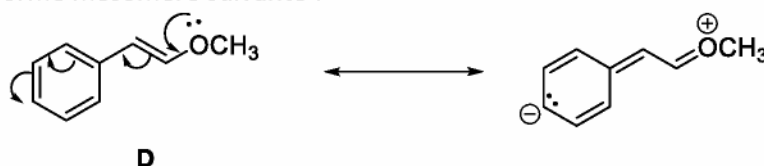
A. Faux : Le composé **B** n'est pas aromatique, car il comporte 8 électrons délocalisés dans son cycle.

B. Faux : En raison du respect de la règle de l'octet le composé **C** porte obligatoirement des charges formelles :



C. Faux : L'aromaticité du composé **D** comporte **6 électrons**.

D. Vrai : On a la forme mésomère suivante :



E. Faux : On a la forme mésomère suivante :



L'atome d'oxygène **ne peut pas porter de charge positive**.

Question 19 :

Réponse : BCE

A. Faux : Le groupement NO_2 présente un effet **inductif attracteur**.

B. Vrai

C. Vrai : Au sein du composé **D**, le groupement OCH_3 joue le rôle de groupe mésomère donneur. La double liaison $\text{C}=\text{C}$ est alors mésomère accepteur.

D. Faux : Au sein du composé **D**, l'atome d'oxygène polarise les liaisons $\pi \text{C}=\text{C}$ par **effet mésomère donneur**.

E. Vrai

Question 20 :

Réponse : BD

A. Faux : L'atome d'oxygène dans le composé **II** ne présente **pas d'effet mésomère**, car il **n'est pas conjugué**.

B. Vrai : L'atome de fluor étant plus électronégatif que l'atome d'oxygène, son effet inductif attracteur est plus important.

C. Faux : La basicité de l'amine est diminuée par des effets inductifs attracteurs. L'amine **III** est donc **plus basique** que l'amine **IV** et **moins basique** que l'amine **II**.

D. Vrai : L'amine **V** est moins nucléophile que l'amine **I** en raison de la délocalisation du doublet non liant de l'atome d'azote.

E. Faux : Au sein des composés **I** à **IV**, l'atome d'azote est de type AL_3E_1 et son doublet non liant n'est pas délocalisable. Il est donc de **géométrie tétraédrique**. Au contraire, dans le composé **V**, le doublet non liant de l'atome d'azote est délocalisable, et l'atome d'azote est de **géométrie trigonale plane**.

Question 21 :

Réponse : DE

A. Faux : Le composé **I** est **plus acide** que le méthanol CH_3OH en raison de la plus grande stabilisation de la base conjuguée.

B. Faux : Le composé **I** est plus acide que le composé **II** en raison de l'**effet inductif donneur** des groupements CH_3 .

C. Faux : Le composé **III** est **plus acide** que le composé **I** en raison de l'**effet inductif attracteur** des atomes de chlore, qui l'emporte sur les effets mésomères donneurs, car le chlore est un halogène.

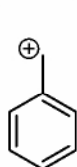
D. Vrai : Le groupement NO_2 présente un effet inductif attracteur, qui contribue à augmenter l'acidité du composé **IV**.

E. Vrai : Le groupement NO_2 présente un effet inductif attracteur et mésomère accepteur qui sont plus importants que l'effet inductif attracteur de l'atome de chlore, et qui permet d'augmenter l'acidité du composé **IV** par rapport au composé **III**.

Question 22 :

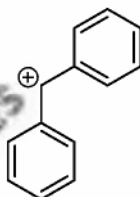
Réponse : A

On a les effets électroniques suivants :



I

Effet +M



II

2 * Effet +M



III

**2 * Effet +I
Effet -I**



IV

3 * Effet +I

Or, un carbocation est stabilisé par les effets inductifs et mésomères donneurs, et les effets inductifs sont plus faibles que les effets mésomères.

Par conséquent, l'ordre de stabilité est le suivant : **III < IV < I < II.**

Question 23 :

Réponse : BE

A. Faux et B. Vrai : On dresse le tableau d'avancement de la réaction :

	Cl_2	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H^+	+	HClO	+	Cl^-
Etat initial	$4 \cdot 10^{-2}$		/		10^{-7}		$4 \cdot 10^{-3}$		$12 \cdot 10^{-3}$
Equilibre	$4 \cdot 10^{-2} - x$		/		$10^{-7} + x$		$4 \cdot 10^{-3} + x$		$12 \cdot 10^{-3} + x$

Le taux de conversion est de 80%. Le réactif limitant est Cl_2 . A l'équilibre, l'avancement de la réaction est donc :

$$x = 80\% \times 4 \cdot 10^{-2} = 32 \cdot 10^{-3}$$

On a donc les concentrations suivantes à l'équilibre :

$$[\text{Cl}_2] = 4 \cdot 10^{-2} - 32 \cdot 10^{-3} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-7} + 32 \cdot 10^{-3} = 32 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{HClO}] = 4 \cdot 10^{-3} + 32 \cdot 10^{-3} = 36 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-] = 12 \cdot 10^{-3} + 32 \cdot 10^{-3} = 44 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

C. Faux : A l'état initial, le quotient réactionnel vérifie :

$$\Gamma = \frac{[\text{H}^+][\text{HClO}][\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}_2]} = \frac{10^{-7} \times 4 \cdot 10^{-3} \times 12 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 10^{-2}} = 1,2 \cdot 10^{-10}$$

D. Faux : La constante d'équilibre de la réaction s'écrit :

$$K = \frac{[\text{H}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{HClO}]_{\text{eq}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}}{[\text{Cl}_2]_{\text{eq}}}$$

E. Vrai : La constante d'équilibre de la réaction vérifie :

$$K = \frac{[\text{H}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{HClO}]_{\text{eq}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}}{[\text{Cl}_2]_{\text{eq}}} = \frac{32 \cdot 10^{-3} \times 36 \cdot 10^{-3} \times 44 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 10^{-3}}$$

$$K = 4 \times 4 \times 9 \times 4 \times 11 \times 10^{-6} = 64 \times 100 \times 10^{-6} = 6,4 \cdot 10^{-3}$$

Question 24 :

Réponse : ACE

A. Vrai : L'enthalpie libre standard de la réaction vérifie :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -2,5 \times \ln 6,4 \cdot 10^{-3} = -2,5 \times (-5) = 12,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

B. Faux : L'enthalpie libre standard de la réaction vérifie :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \Gamma = 12,5 + 2,5 \times \ln 1,2 \cdot 10^{-10} = 12,5 - 2,5 \times 23 = -45 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

C. Vrai : L'enthalpie libre standard de la réaction est positive, ce qui correspond à une réaction spontanée dans le sens indirect dans les conditions standard.

D. Faux : La constante d'équilibre de la réaction **ne dépend que de la température**. Sa valeur n'est pas modifiée en cas d'une augmentation de la concentration initiale en Cl_2 .

E. Vrai : Lorsque la concentration en Cl_2 augmente, la valeur du quotient réactionnel diminue, ce qui conduit à une diminution de la valeur de l'enthalpie libre de la réaction.

Question 25 :

Réponse : CE

A. Faux : Pour une réaction chimique, $\Delta_r S^\circ$ n'est pas un critère d'évolution spontanée. En revanche, comme $\Delta_r G^\circ < 0$, la réaction est **spontanée dans le sens direct** dans les conditions standard.

B. Faux : La valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction est donnée pour une réaction donnée à une température donnée. Par conséquent, à l'équilibre, on aura toujours : $\Delta_r G^\circ = -7 \text{ J.mol}^{-1}$. En revanche, à l'équilibre, l'enthalpie libre de la réaction $\Delta_r G = 0$.

C. Vrai : La constante d'équilibre de la réaction vérifie :

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{7}{2,5}\right) = 16$$

D. Faux : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$. Par conséquent :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r G^\circ + T \cdot \Delta_r S^\circ = 7 \cdot 10^3 - 300 \times 20 = 7 \cdot 10^3 - 6 \cdot 10^3 = 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

E. Vrai : Comme $K > \Gamma$, la réaction est spontanée dans le sens direct.

Question 26 :

Réponse : BE

A. Faux : Les variables d'état extensives sont définies pour l'ensemble du système.

B. Vrai

C. Faux : L'énergie interne est une fonction d'état **extensive**.

D. Faux : Pour une réaction chimique, l'augmentation de l'entropie S n'est **pas le critère d'évolution**.

E. Vrai : Un système fermé échange de l'énergie, mais pas de matière.